

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 58108249 A

(43) Date of publication of application: 28.06.83

(51) Int. Cl

**C08L 67/02**  
**C08K 5/09**  
**C08K 5/49**

(21) Application number: 56207695

(22) Date of filing: 21.12.81

(71) Applicant: TOYOB CO LTD

(72) Inventor:  
 ENDO SEIJI  
 KOBAYASHI TAKUMA  
 SUGITOGE TSUTOMU  
 KATO YASUO**(54) BLOCK COPOLYMERIC POLY(ETHER ESTER)  
COMPOSITION****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** The titled composition, obtained by incorporating a mono- or bivalent metallic salt of phosphonic or phosphorous acid as a nucleating agent with a block copolymeric poly(ether ester), and having a high crystallization rate and improved moldability.

**CONSTITUTION:** A block copolymeric poly(ether ester) composition, obtained by incorporating a block copolymeric poly(ether ester) consisting of a dicarboxylic acid component consisting essentially of terephthalic acid, a low-molecular weight glycol

component consisting essentially of an aliphatic glycol and 10W 80wt%, based on the total polymer, polyoxyalkylene glycol component having 600W4,000 number-average molecular weight with 0.05W2.0wt% salt of metal selected from Li, Na, K, Mg and Zn or a compound thereof with a phosphorus compound selected from phosphonic acid, phosphorous acid and an ester thereof. Preferably, the amount of the salt of the metal (compound) used alone is 0.15W 1.5wt%, and the amount of the salt of the mono- and bivalent metals (compounds) used together is 0.05W1.0wt%. The bivalent metal is more effective if used alone.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&amp;Japio

⑯ 日本国特許庁 (JP)      ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A)      昭58—108249

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 08 L 67/02  
 C 08 K 5/09  
 5/49

識別記号      廷内整理番号  
 6505—4 J  
 7342—4 J  
 7342—4 J

⑬公開 昭和58年(1983)6月28日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭プロック共重合ポリ(エーテルエステル)組成物

⑮特 願 昭56—207695

⑯出 願 昭56(1981)12月21日

⑰發明者 遠藤誠司  
 大津市本堅田町1300番地の1

⑰發明者 小林琢磨  
 大津市本堅田町1300番地の1

⑰發明者 杉崎力  
 大津市本堅田町1300番地の1

⑰發明者 加藤康夫  
 滋賀県滋賀郡志賀町高城177番地の1

⑰出願人 東洋紡績株式会社  
 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

## 明細書

## 1. 発明の名称

プロック共重合ポリ(エーテルエステル)

組成物

## 2. 特許請求の範囲

テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分、脂肪族グリコールを主体とする低分子量グリコール成分および數平均分子量600～6000のポリオキシアルキレングリコール成分からなるプロック共重合ポリ(エーテルエステル)に、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよび亜鉛から選ばれた1種又は2種以上の金属又はその化合物(I)とホスフォン酸、亜ホスフォン酸およびそれらのエステル類から選ばれた1種または2種以上のリン化合物(II)との塩を0.05～2.0質量%添加混合してなることを特徴とするプロック共重合ポリ(エーテルエステル)組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、プロック共重合ポリ(エーテルエス

テル)組成物に関するものである。更に詳しくは、特定の結晶核剤を用いることにより、結晶性が改善されたプロック共重合ポリ(エーテルエステル)組成物に関するものである。

テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体、低分子量グリコールおよびポリオキシアルキレングリコールから得られるプロック共重合ポリ(エーテルエステル)は、優れた耐熱性、低温特性、耐油性等を有している故、自動車用途や電気用途等、いわゆるエンジニアプラスチックとして広く使用されている。これら用途での成形方法としては、射出成形法が主として採用される。該プロック共重合ポリ(エーテル・エステル)は射出成形性に難点がある。その理由の一つとして、該ポリマーの結晶化速度が遅いことが挙げられる。特に低分子量グリコール成分にエチレングリコールを用いたポリマーや、トライメチレングリコールを用い、その上テレフタル酸以外の他のジカルボン酸等を共重合成分として用いられたポリマー等は、成形性が悪く、実用的にはほとんど使用され

# BEST AVAILABLE COPY

特開昭58-108249(2)

ていない。

本発明者は、結晶化速度が速く、成形性が改善されたプロック共重合ポリ(エーテル・エステル)を得るべく試験研究をつづけた結果、本発明に到つたものである。すなわち、テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分、脂肪族グリコールを主体とする低分子量グリコール成分および数平均分子量600~6000のポリオキシアルキレングリコール成分からなるプロック共重合ポリ(エーテル・エステル)に、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよび亜鉛から選ばれた1種又は2種以上の金属又はその化合物(A)とホスファン酸、堿ホスファン酸およびそれらのエステル類から選ばれた1種又は2種以上のリン化合物(B)との塩を、0.05~2.0重量%添加混合してなることを特徴とするプロック共重合ポリ(エーテルエステル)組成物である。

本発明では優れた結晶性を有するプロック共重合ポリ(エーテルエステル)組成物が得られる。更に驚くべきことにはリチウム、ナトリウムおよ

はみられない。その上亜鉛と同様エステル交換反応触媒としてよく知られているマンガンやカルシウムを用いた場合、本発明におけるプロック共重合ポリ(エーテルエステル)に対し結晶核剤効果を示さない。このような点からも該プロック共重合ポリ(エーテル・エステル)の特異性がみられる。

本発明の特徴は、プロック共重合ポリ(エーテル・エステル)に特定の結晶核剤を配合することにある。本発明のプロック共重合ポリ(エーテルエステル)はテレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分、脂肪族グリコールを主体とする低分子量グリコール成分および数平均分子量600~6000のポリオキシアルキレングリコール成分からなる。

プロック共重合ポリ(エーテルエステル)に用いられるジカルボン酸の60モル%以上、好ましくは70モル%以上はテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体である。エステル形成性誘導体としては、テレフタル酸の低級アルキルエステル、

びカリウムから選ばれた1種又は2種以上の金属又はその化合物と、マグネシウムおよび亜鉛から選ばれた1種又は2種以上の金属又はその化合物との混合物を使用した場合、更に効率よくプロック共重合ポリ(エーテルエステル)の結晶性を向上させることができる。又、低分子量グリコールとしてエチレングリコールを用いた場合は、非常に結晶性が悪く、実用的に使用可能な程度に、結晶性を改良するためには、ポリオキシアルキレングリコールの使用量を特定の範囲に限定する必要があることもあわせて見出した。

従来からポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに例えば、タルク等の無機物を結晶核剤として用いた例は知られているが、プロック共重合ポリ(エーテルエステル)に適用された例はみられない。又、特に亜鉛は、通常ポリエステルのエステル交換触媒として知られており、更に用いられた亜鉛は、リン化合物により不活性化される場合が多い。しかしながらこのようにして得られたポリエステルの結晶性が向上したと云う報告

ヒドロキシアルキルエステル等がある。テレフタル酸以外に用いられるジカルボン酸類としては、フタル酸、イソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ベンゾフエノンジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、1,2-ビス(4-カルボキシフェニル)エタン、3,5-ジカルボキシフェニルスルホン酸金属塩等の芳香族ジカルボン酸類、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカジカルボン酸、ダイマー-酸等の脂肪族ジカルボン酸類、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、4,4'-ビス(4-カルボキシシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジカルボン酸類、又はこれらのジアルキルエステル、ジアリールエステル、ジシクロアルキルエステル、ジ(ヒドロキシアルキル)エステル等を挙げることができる。これらは、2種以上の混合物として用いられても良い。

脂肪族グリコールを主体とする低分子量グリコールとしては、全体の70モル%以上がエチレン

特開昭58-108249(3)

グリコール、テトラメチレングリコール又はシクロヘキサンジメタノールである。他に用いることができるグリコールとしては、上記グリコール中、主成分として用いられるグリコール以外のグリコールおよびトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン等分子量が原則として600以下のものが用いられる。しかしながら例えは、難燃性等種々の機能が要求される場合には、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-8,8-ジグロモフェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)ジブロモフェニル]スルホン等の含ハロゲン化合物、あるいは各種のリン化合物等、比較的分子量の大きいグリコール類も用いられる。これらは混合物として用いられても良い。

ポリオキシアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコ-

14%)～(4000-18%)（但し、これはポリオキシアルキレングリコール中に含有される炭素数が6以上のオキシアルキレン成分の重量%を示す。）である。

プロック共重合ポリ(エーテル・エステル)に使用されるポリオキシアルキレングリコールの量は、全ポリマー中、10～80重量%である。特に、低分子量グリコールとしてエチレングリコールを用いた場合は、ジカルボン酸成分に対して3.3～11.1モル%であることが好ましい。

プロック共重合ポリ(エーテル・エステル)の重合方法としては特に限定されない。例えは、ジカルボン酸又はそのエスチル形成性誘導体とグリコールなどを適当な触媒の存在下でエステル化もししくはエステル交換反応を行い、ポリオキシアルキレングリコールを添加した後、減圧下にて所定の浴融粘度が得られるまで加熱重組合が行われる。重合温度は、得られるポリマーの融点や耐熱性等により決定される。なお、ポリオキシアルキレングリコールの添加と同時に又はその前に少量の隣

ル、ポリテトラメチレングリコール又は、エチレンオキシド、ブロピレンオキシド、テトラヒドロフランから選ばれた2種又は3種からなるプロック又はランダム共重合体又はこれらグリコール類と脂肪族、脂環族または芳香族ジオールとの反応物が挙げられる。これらは単独でも用いられるが、2種以上混合することにより、室温でも液状となりたりあつかいが容易になる場合がある。

~~ポリオキシアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール又は、エチレンオキシド、ブロピレンオキシド、テトラヒドロフランから選ばれた2種又は3種からなるプロック又はランダム共重合体、又はこれらグリコール類と脂肪族、脂環族または、芳香族ジオールとの反応物が挙げられる。これらは単独でも用いられるが、2種以上混合することにより、室温でも液状となりたりあつかいが容易になる場合がある。~~

ポリオキシアルキレングリコールの分子量は600～6000である。特に好ましくは、(2000-

化防止剤を用いると良い結果が得られる。

本発明の結晶核剤であるリン化合物の金属塩のポリマーへの添加混合方法としては、該金属塩の微粉末をポリマーの製造過程で添加混合する方法、製造されたポリマーのチップに付着させた後、溶融混合する方法等が挙げられるが、最も好ましい方法は、ポリマーの重組合工程初期以前に、金属化合物およびリン化合物を同時に又は別々に添加し、ポリマー中で両者を反応させ塩を形成させる方法である。

本発明において、塩を形成させる金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛である。これらの金属は通常有機酸塩、又はアルコートとして取扱われる。

これらの金属またはその化合物が1種類のみで使用される場合は、マグネシウム亜鉛を用いた方が効果的である。しかし1価の金属またはその化合物(リチウム、ナトリウム、カリウム)と2価の金属またはその化合物(マグネシウム亜鉛)とを併用した場合、更に良い結果が得られる。両者

# BEST AVAILABLE COPY

特開昭58-108249(4)

の混合割合は、モル比で約1/10~10/1が好ましい。特に1/3~3/1が好ましい。

リン化合物としては、有機ホスフオニン酸又は有機亜ホスフオニン酸または、それらのエステル類が用いられる。具体的にはフェニルホスフオニン酸、ナフチルホスフオニン酸、カーボトリルホスフオニン酸、0-トリルホスフオニン酸、ベンジルホスフオニン酸、メチルホスフオニン酸、エチルホスフオニン酸、ブチルホスフオニン酸、オクチルホスフオニン酸、フェニル亜ホスフオニン酸、ベンジル亜ホスフオニン酸、0-トリル亜ホスフオニン酸、メチル亜ホスフオニン酸、ブチル亜ホスフオニン酸等ホスフオニン酸又は亜ホスフオニン酸類又はそれらのアルキル、アリール、ヒドロキシアルキルエステル類が挙げられる。特にリン原子に直結した炭化水素基に1個以上のベンゼン核が含有されているホスフオニン酸又は亜ホスフオニン酸を用いると好ましい結果が得られる。

ホスフオニン酸又は亜ホスフオニン酸の上記金属塩は化学当量的に等量の金属またはその化合物およびリン化合物を、エチレングリコール等適当な溶

なる。

以上本発明によれば、すぐれた結晶性を有するプロック共重合ポリ(エーテル・エステル)組成物を得ることができる。該ポリマー組成物は、熱可塑性エラストマーとして、各種用途に対しすぐれた性能を示す。

以下に本発明の効果を実施例でもつて詳しく述べる。但し本発明がこれらによって限定されるものではない。

なお各種の測定は、以下の方法に従つて行つた。

## 1. 過元比粘度

溶媒 フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン

6/4 質量比

速度 50m/25m

温度 30°C

## 2. 熔点( $T_m$ )および第2次結晶化温度( $T_{c2}$ )の測定と結晶圧の評価

島津製作所製の示差熱分析装置のセルに試料を60mgとり、10°C/mの昇温速度で昇温させる。結晶の融解にともなう吸熱ビ

媒に溶解したものと混合するか、又は混合後加熱することにより得ることができる。ポリエステルの重結合中に両化合物を添加、塩を形成させる方法を採用する場合は、上記の溶液を同時に又は別々に添加、常圧で所定時間混合、塩を形成させた後、減圧とし、重結合を行う。両溶液を添加する場合金属化合物の溶液を先に添加した方が良好な結果が得られる。又重結合がある程度進行した段階で添加する場合は、溶液として、ジフェニルエーテル等耐熱性が良く活性水素等官能基を有しないものが使用される。

該金属塩の使用量は、塩としてポリマーに対して0.05~2.0質量%である。特に好ましい量は、金属化合物が単独で使用された塩の場合は、0.15~1.0質量%、1molの金属化合物と2molの金属化合物とが併用された塩の場合は、0.05~1.0質量%である。量が少ないと、重結合中に上記の塩が析出し、発泡が起り、グリコール流出管が詰る等のトラブルが起る。又ポリマーの耐熱性も悪く

一クの位置を $T_m$ とする。 $T_m$ より10°C高い温度で5分間保持した後、10°C/mの速度で降温させる。ポリマーの結晶化にともなう発熱ピークの位置を $T_{c2}$ とする。データートスピードは2.5°C/m、感度は±260μVである。

### 2-1) $T_m - T_{c2}$ (v)

上記の測定において得られた $T_m$ と $T_{c2}$ との差をあらわす。値が小さい程、結晶化速度が速いと判断される。

### 2-2) 第2次結晶化ピークのシャープさ(a/b値)

上記の測定で得られた第2次結晶化にともなう発熱ピークのベースラインからの高さをh、ピークの半幅巾をbとし、a/b値をシャープさの目安とした。この値が大きい程ポリマーの結晶性が良いと判断される。

## 実施例 1

2Lの攪拌機、温度計、メタノール流出管付反応器と、テレフタル酸ジメチル363g、エチレングリコール232g、ナトラブチルチタネット0.25

BEST AVAILABLE COPY

特開昭58-106249(5)

タおよび酢酸亜鉛・2水和物のエチレングリコール溶液20wt%（濃度64.19/g）をとり、徐々に昇温し、エステル交換反応を行なつた。エステル交換反応終了後、フェニルホスフォン酸のエチレングリコール溶液20wt%（濃度68.9/g）を添加、5分間攪拌した後、更に数平均分子量1000のポリテトラメチレンジコール180gおよび1,3,5-トリス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン1.0gを添加、5分間攪拌した。得られた反応混合物を230gのオートクレーブに移した。徐々に昇温し、60分間で270gまで昇温すると同時に、圧力を0.1-MPaまで減圧にした。そのまま所定の浴槽粘度に到達するまで、重結合をつづけた後、チッ素ガスにより常圧にもどし、オートクレーブ下部に設置した細孔からチッ素ガス圧によりポリマーを水中に押出し、カフターを用いてチップ状にした。得られたフェニルスルホン酸亜鉛を含むポリマー組成物の還元比粘度は1.05、融点は249℃、第2次結晶化温度は200℃a/b値

- 1 ポリテトラメチレンジコール 数平均分子量1000  
モル比：ジカルボン酸成分に対するモル比  
重量%：ポリマーに対する重量%
- 2 ポリマーに対する重量%（計算値）
- 3 モル比を表わす
- 4 混合中に発泡が激しくポリマーを得ることができなかつた。

第2表

ポリマー番号	核 剂	結 晶 性		
		重量%	Tm-Tc <sub>2</sub> (℃)	a/b値
B	—	0	72	3.0
C	—	0.04	6.8	6.1
D	—	0.10	6.8	6.8
A	フェニルホスフォン酸亜鉛	0.25	6.9	9.1
E	—	1.00	6.7	9.0
F	—	2.50	—*1	—*1
G	フェニルホスフォン酸マグネシウム	0.25	8.0	8.9
H	フェニルホスフォン酸亜鉛、ジム	0.10	4.5	9.5
I	フェニルホスフォン酸マンガン	0.25	5.1	3.8
J	フェニルホスフォン酸カルシウム	0.25	5.0	5.2
K	タルク	1.50	4.6	8.1

\* ポリマーが得られず測定ができなかつた。

は0.1であつた。（該ポリマーをポリマーAとする。）該ポリマー組成物は上記金属塩を0.25重量%含む。

実施例 2

実施例1と同様にして、結晶核剤の量および種類を加えたポリマー組成物を合成した。得られたポリマーのPTMG含有量およびポリマー組成物の結晶性測定結果を第1および第2表に示す。

第1表

ポリマー番号	P T M G *1		核 剂		
	モル%	重量%	金 属 塩	ホスフォン酸塩 wt%	
B	—	—	—	0	
C	—	—	酢酸亜鉛	エニルホスコ	0.04
D	—	—	—	0.10	
E	—	—	—	1.00	
F	8.0	30.0	—	2.50	
G	—	—	酢酸マグネシウム	—	0.26
H	—	—	酢酸亜鉛 *3 *6	—	0.10
I	—	—	酢酸リチウム	—	—
J	—	—	酢酸マンガン	—	0.25
K	—	—	酢酸カルシウム	—	—
—	—	—	タルク	—	1.5

実施例 3

実施例1と同様にして、ポリテトラメチレンジコールの含有量の異ったポリマーを合成した。得られたポリマーのPTMG量およびポリマー組成物の結晶性の測定結果を第3および第4表に示す。

第3表

ポリマー番号	P T M G		核 剂		
	モル%	重量%	金 属 塩	ホスフォン酸塩 wt%	
L	8.0	21	—	—	
N	10.0	35	—	—	
P	14.0	43	—	—	
M	8.0	21	—	—	
O	10.0	35	酢酸亜鉛	エニルホスコ	0.25
Q	14.0	43	—	—	

第4表

ポリマー番号	P T M G モル%	フェニルホスフォン酸亜鉛 重量%	結 晶 性	
			Tm-Tc <sub>2</sub> (℃)	a/b値
L	8.0	0	6.8	3.4
M	8.0	0.25	6.5	10.3
A	8.0	0	7.2	3.0
B	8.0	0.25	6.9	9.1
N	10.0	0	7.4	3.0
O	10.0	0.25	6.0	8.9
P	14.0	0	8.3	2.0
Q	14.0	0.25	6.6	8.7

# BEST AVAILABLE COPY

特開昭58-108249(6)

であつた。(即ちポリマーをポリマー-Rとする。)

## 実施例 5

2 Lの反応器にテレフタル酸ジメチル 27.7 g、テトラメチレングリコール 103 g、テトラブチルチタネート 0.26 g および酢酸亜鉛 2水和物 0.128 g をとり、徐々に昇温し、エステル交換反応を行なつた。エステル交換反応後フェニルホスフォン酸 0.9 g を添加し、5分間攪拌した後、更に数平均分子量 1000 のポリテトラメチレングリコール 204 g および 1,3,5-トリス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン 1.0 g を添加、5分間攪拌した。得られた反応混合物を 830 ℃ のオートクレーブに移し、徐々に昇温し、60分間で 248 ℃ とすると同時に圧力を 0.1 atm まで減圧にした。そのまま所定の浴槽粘度に到達するまで、重結合をつづけた後、チップガスにより常圧にもどし、オートクレーブ下部に設置した細孔からチップガス圧により水中に押出しカッターを用いてチップ状にした。  
得られたポリマーの還元比粘度は、1.66、融点は  
215 ℃、第2次結晶化温度は 174 ℃、a/b 値は 8.1  
組成物

第 5 表

ポリマー番号	PTMG		核 剤		リン化合物の量 モル%
	モル%	重量%	金属塩	リン化合物	
S			—	—	0
T	14.8	61	酢酸亜鉛 酢酸リチウム	フェニルホスフォン酸	0.10
U			酢酸亜鉛	メチルホスフォン酸	0.25
V				リン酸	0.25

第 6 表

ポリマー番号	核 剤		結 晶 性		重合率 モル%
			Tm-Tg (℃)	a/b 値	
S	—	0	61	5.9	
T	フェニルホスフォン酸亜鉛 リチウム	0.10	42	10.1	
R	フェニルホスフォン酸亜鉛	0.25	41	9.6	
U	メチルホスフォン酸亜鉛	0.25	41	8.0	
V	リン酸亜鉛	0.25	46	6.2	